

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

113. Jahrg. Nr. 4

S. 1205 – 1636

## Über 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyl-Radikale

*Franz Alfred Neugebauer\** und *Irmgard Umminger*

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abt. Organische Chemie,  
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 25. Juni 1979

Die thermische Cyclisierung der Azoverbindungen **2** zu den 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinen **5** erleichtert die Synthese von 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyl-Radikalen (**4**). Eine Reihe dieser Radikale wurde dargestellt und näher untersucht (chemische Eigenschaften, IR, UV, etc.). Die Benzylierung von **5a** lieferte sowohl ein 4- als auch ein 2-Benzylderivat. Suszeptibilitätsmessungen bestätigten den monomeren Zustand der Radikale. ESR- und NMR-Untersuchungen, insbesondere von isotoopenmarkierten Verbindungen, ergaben eine vollständige Zuordnung aller Stickstoff- und Protonenkopplungskonstanten.

### A Study of 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyl Radicals

The thermal cyclization of the azo compounds **2** to yield the 1,4-dihydro-1,2,4-benzotriazines **5** facilitates the synthesis of 1,4-dihydro-1,2,4-benzotriazinyl radicals (**4**). A series of these radicals was prepared and studied in detail (chemical properties, IR, UV, etc.). Benzylation of **5a** yielded not only a 4- but also a 2-benzyl derivative. Susceptibility measurements confirmed the monomeric state of the radicals. ESR and NMR studies especially of labelled compounds yielded a complete assignment of all nitrogen and proton hyperfine splitting constants.

Die von *Blatter* und *Lukaszewski*<sup>1)</sup> entdeckten 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyl-Radikale (**4**), deren Bildung auch bei bestimmten dipolaren Umsetzungen beobachtet worden ist<sup>2,3)</sup>, sind konstitutionsmäßig ein Bindeglied zwischen Hydrazyl- und Hydrazidinyln-Radikalen. Da über ihre Eigenschaften wenig bekannt ist, haben wir diese Gruppe stabiler Radikale näher untersucht.

### Darstellung und chemische Eigenschaften

In der *Blatter-Lukaszewski*-Synthese<sup>1)</sup> wird die Azoverbindung **2a** in HBr/Isopropylalkohol zum Dihydro-1,2,4-benzotriazin · HBr **3a** cyclisiert, das anschließend entweder direkt oder über

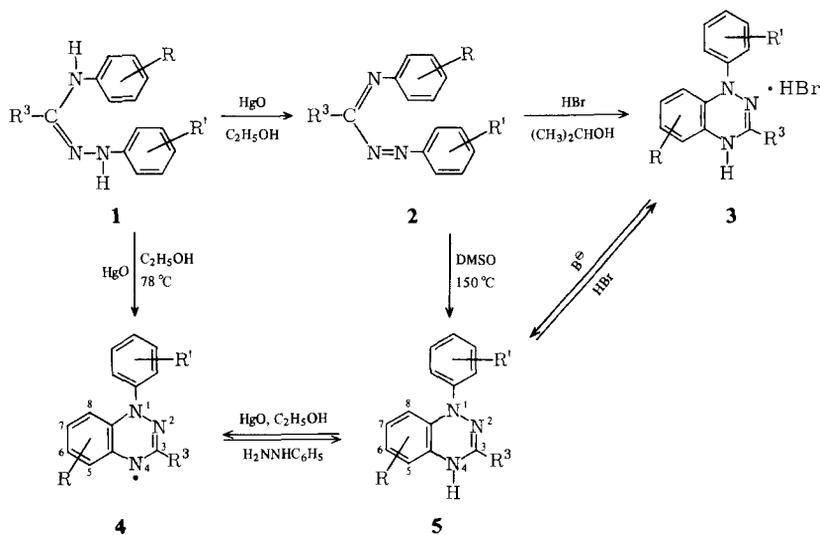
Chem. Ber. **113**, 1205 – 1225 (1980)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

0009 – 2940/80/0404 – 1205 \$ 02.50/0

das isolierte Dihydro-1,2,4-benzotriazin **5a** in Gegenwart von Base durch Luftsauerstoff zum Radikal **4a** dehydriert wird. Nach *Rees*<sup>3)</sup> cyclisiert die Azoverbindung **2a** jedoch offenbar schon thermisch und ergibt unter Luftzutritt eine Mischung von Dihydroverbindung **5a** und Radikal **4a**. Denselben Reaktionsweg kann man auch für die *Huisgen*-Darstellung<sup>2)</sup> von **4f** in Betracht ziehen. Diese Beobachtungen führten zu einer präparativ vereinfachten Darstellung der Radikale.

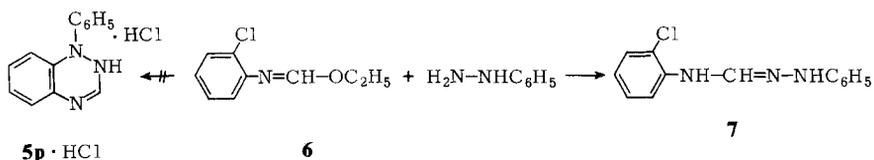
Der bekannte Vertreter **4a** kann in einem Eintopfverfahren durch Umsetzung des Amidrazons **1a** mit Quecksilberoxid in siedendem Ethanol hergestellt werden. In einer Reihe von Fällen sind jedoch höhere Cyclisierungstemperaturen erforderlich. Zur Standardisierung der Darstellung haben wir deshalb die Amidrazone **1a–o** in Ethanol mit Quecksilberoxid dehydriert, die gebildeten rohen Azoverbindungen **2a–o** in Dimethylsulfoxid bei höheren Temperaturen cyclisiert und die anfallenden Mischungen von Leukoverbindung **5** und Radikal **4** in Ethanol mit Quecksilberoxid vollständig zu den Radikalen **4a–o** dehydriert.



	R'	R <sup>3</sup>	R		R'	R <sup>3</sup>	R
<b>a</b> <sup>1, 3)</sup>	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	–	<b>h</b>	D <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	–
<b>b</b>	D <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	–	<b>i</b>	–	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6, 8–D <sub>2</sub>
<b>c</b>	–	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	–	<b>k</b>	4'–D	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	–
<b>d</b>	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	–	<b>l</b>	–	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5–CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	–	<b>m</b>	–	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6–CH <sub>3</sub>
<b>f</b> <sup>2)</sup>	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7–OCH <sub>3</sub>	<b>n</b>	–	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7–CH <sub>3</sub>
<b>g</b>	–	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	–	<b>o</b>	4'–CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	–

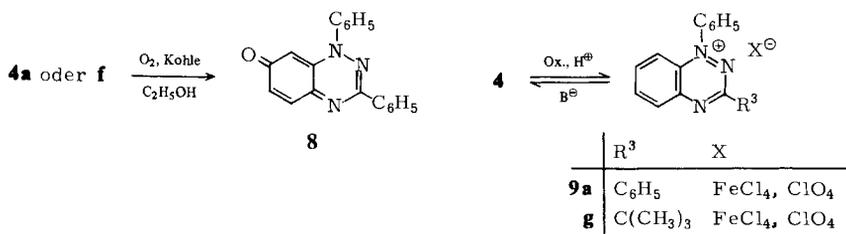
Auf dem beschriebenen Weg ist es uns nicht gelungen, den Grundkörper der Reihe, das in 3-Stellung unsubstituierte Radikal, zu erhalten. Das entsprechende 1,2-Dihydro-1,2,4-benzotriazin **5p** sollte nach *Pallos* und *Benkó*<sup>4)</sup> durch Umsetzung des Iminoethers **6** mit Phenylhydrazin zugänglich sein. Die Wiederholung dieser Reaktion ergab die beschriebene Substanz vom Schmp. 68–70°C (Lit.<sup>4)</sup> 70–72°C) mit übereinstimmenden analytischen Daten. Das vorhandene Halo-

gen liegt jedoch nicht als freies HCl ( $\text{Cl}^\ominus$ ), sondern gebunden vor. Eigenschaften und spektroskopische Daten der beschriebenen Verbindung lassen sich mit der Amidrazon-Konstitution **7** vereinbaren.



Der Radikalgehalt der 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyle wurde durch Mikrohydrierung kontrolliert. Bei **4a** und **g** bestimmten wir zusätzlich die molaren paramagnetischen Suszeptibilitäten  $\chi_{M,p}$  nach der NMR-Methode von *Evans*<sup>5)</sup> und *Friedrich*<sup>6)</sup> aus der Verschiebung eines Standard-Resonanzsignals. Für **4a** ergab sich ein Radikalgehalt von 95% (Mikrohydrierung: 0.49 Moläquiv.  $\text{H}_2$ ), für **4g** 96% (0.47 Moläquiv.  $\text{H}_2$ ). Die Massenspektren der Radikale zeigen oberhalb des  $\text{M}^+$ -Peaks eine starke  $\text{M}^+ + 1$ -Linie wechselnder Intensität, die wahrscheinlich auf die Bildung von Leukoverbindung **5** während der Verdampfung bzw. Ionisierung zurückzuführen ist. Gleichartige Beobachtungen liegen auch von anderen Radikalgruppen vor, zum Beispiel von Verdazyl-Radikalen. Wir haben deshalb den D- bzw.  $^{15}\text{N}$ -Gehalt massenspektroskopisch an den Vorstufen **1** oder **2** kontrolliert und einen Deuterierungs- bzw.  $^{15}\text{N}$ -Einbaugrad von >95% gefunden.

Der Vertreter **4a** ist, wie beschrieben<sup>1,3)</sup>, ein stabiles Radikal. Dasselbe gilt für die *tert*-butyl-substituierten Derivate **4g–m** und **o**, die wie **4a** in Substanz monatelang unverändert bleiben; in Lösung beobachtet man nach ca. einer Woche einen Abbau der Radikalkonzentration. Auffallend instabiler sind die Derivate mit Elektronendonator-Substituenten in 7-Stellung, **4f** und **n**, die sich in Substanz teilweise, in Lösung weitgehend innerhalb weniger Tage zersetzen. Unter den zahlreichen Abbauprodukten, die nicht weiter verfolgt wurden, befindet sich ein violetter Farbstoff, der in kleiner Menge häufig auch bei der Radikal-Darstellung beobachtet wird. Dieser Farbstoff läßt sich relativ leicht isolieren, wenn man zum Beispiel **4a** oder **f** in Gegenwart von Aktivkohle einer Luftoxidation unterwirft (Ausb. 1–5%). **4a** und **f** ergeben dieselbe chinoide Verbindung, die bereits von *Huisgen*<sup>2)</sup> bei der Umsetzung von Diphenylnitrilimin mit (4-Methoxyphenylimino)triphenylphosphoran in Gegenwart von Chloranil beobachtet worden ist. Der Konstitutionsvorschlag **8**<sup>2)</sup> wird durch die Analyse des NMR-Spektrums gestützt.



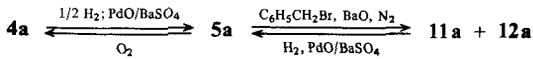
In der Patentschrift von *Blatter* und *Lukaszewski*<sup>1)</sup> wird die Umsetzung von **4a** mit Silbernitrat zum entsprechenden 1,2,4-Benzotriazinium-nitrat (**9a**, X = NO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>) beschrieben. 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyl-Radikale lassen sich allgemein leicht zu Benzotriazinium-Ionen oxidieren. Die braunen (**4a**) bzw. tiefroten (**4g**) Radikallösungen werden auf Zusatz von Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> oder C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> sofort braungelb. In Substanz isoliert und analysiert wurden die Perchlorate und FeCl<sub>4</sub>-Salze von **9a** und **g**. Auf Zusatz von Basen, zum Beispiel Triethylamin, zu Lösungen dieser Salze wird das entsprechende Radikal als Hauptprodukt zurückerhalten.

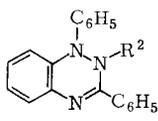
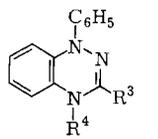
Tab. 1. IR-Absorptionsbanden (cm<sup>-1</sup>) von **5a** in Tetrachlormethan, die durch [4-<sup>15</sup>N]-Markierung (**5e**) verschoben beobachtet werden

Schwingung	<b>5a</b>	<b>5e</b>	Δv	Δv(ber.) <sup>a)</sup>
νNH	3436	3429	7	7.6
νC=N	1643	1643	0	25.5
ω	1476	1472	4	
ω	1427	1421	6	
ω	1396	1389	7	
νC-N	1260	1258	2	
νC-N	1250	1248	2	

a) Näherung  $\frac{\nu_2}{\nu_1} = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}}$  ;  $\nu_1$  = Frequenz der unmarkierten Verbindung,  $\nu_2$  = Frequenz der isotope markierten Verbindung,  $\mu_1, \mu_2$  = reduzierte Massen dieser Moleküle.

Bei der katalytischen Hydrierung (PdO/BaSO<sub>4</sub>) werden die Radikale unter Aufnahme von 0.5 Moläquiv. Wasserstoff zur Leukostufe reduziert. Die vom Katalysator abfiltrierten Lösungen nehmen jedoch bei Luftzutritt rasch wieder die Farbe der Radikale an. Leichter lassen sich die Leukoverbindungen handhaben, wenn die Reduktion mit Phenylhydrazin durchgeführt und das mit Wasser gefällte Produkt in Gegenwart von Phenylhydrazin umkristallisiert wird. Die Reduktion der Radikale kann formal 1,2-Dihydro-(**10**)<sup>3)</sup> oder 1,4-Dihydroderivate (**5**)<sup>1,2)</sup> bzw. ein Gemisch beider tautomerer Formen ergeben. Hinweise auf die Konstitution liefert die Leukoverbindung des Radikals **4e** aufgrund der [4-<sup>15</sup>N]-Markierung. Bei dem Vergleich der IR-Spektren der von **4a** und **e** erhaltenen Leukoverbindungen findet man deutliche Isotopenverschiebungen für die in Tab. 1 aufgeführten Banden. Die Verschiebung der <sup>15</sup>N-H-Valenzschwingungsbande stimmt gut mit dem berechneten Wert überein. Die C=N-Valenzschwingungsbande bei 1643 cm<sup>-1</sup> wird durch die <sup>15</sup>N-Markierung nicht beeinflusst. Weiter findet man im C-N-Valenzschwingungsbereich zwei Banden, die durch die [4-<sup>15</sup>N]-Markierung verschoben werden. Nach diesen Ergebnissen wird bei der Reduktion des Radikals **4a** das 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazin **5a** gebildet. Wir können allerdings eine gleichzeitige Anwesenheit des Tautomeren **10a** in untergeordneter Menge (<10%) IR-spektroskopisch nicht ausschließen. Wegen der leichten Rückbildung des Radikals ist es nicht gelungen, ein befriedigend aufgelöstes NMR-Spektrum von **5e** zu erhalten.



	<b>10a</b>	R <sup>2</sup>	
	<b>11a</b>	H	
	<b>e</b> [4- <sup>15</sup> N]	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	<b>12a</b>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
	<b>e</b> [4- <sup>15</sup> N]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
	<b>g</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
	<b>13a</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>

Tab. 2. IR-Absorptionsbanden (cm<sup>-1</sup>) von **11a** und **12a** in KBr, die durch [4-<sup>15</sup>N]-Markierung (**11e** und **12e**) verschoben beobachtet werden (> 2 cm<sup>-1</sup>)

<b>11a</b>	<b>11e</b>	Δν	<b>12a</b>	<b>12e</b>	Δν
1550	1532	18	1626	1623	3
1491	1488	3	1378	1368	10
1473	1470	3	1369	1361	8
1250	1245	5	1279	1276	3
1222	1218	4	1273	1268	5
850	846	4	1255	1252	3
			1169	1163	6
			1110	1106	4
			855	850	5

Die Benzilylierung des 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazins **5a** in Gegenwart von Bariumoxid unter Stickstoff ergab ein blaßgelbes 2-Benzyl- (**11a**) und ein intensiv gelbes 4-Benzylderivat (**12a**). Die Zuordnung der Konstitution stützt sich auf die isotopenverschobenen IR-Banden (Tab. 2) der [4-<sup>15</sup>N]-markierten Benzylverbindungen **11e** und **12e**. Auffälligster Effekt ist die Verschiebung der C=N-Valenzschwingungsbande von **11a** bei 1550 cm<sup>-1</sup> um 18 cm<sup>-1</sup>. Bei Übergang von **12a** auf **12e** dagegen wird keine Verschiebung dieser Bande beobachtet. Da in **11e** eine C=<sup>15</sup>N-Bindung vorliegt, kann der Benzylsubstituent nur in 2-Stellung angeordnet sein. Diese Konstitution wird durch die Elektronenspektren der Benzylverbindungen **11a** und **12a** bestätigt. **12a** und die Leukoverbindung **5a** besitzen weitgehend analoge Absorptionsmaxima (vgl. Abb. 1 und 2). Aus beiden Benzylverbindungen konnte durch katalytische Hydrierung (PdO/BaSO<sub>4</sub>) und anschließende Dehydrierung der entstandenen Leukoverbindung **5a** durch Luft das Radikal **4a** nahezu quantitativ zurückgewonnen werden. Im Vergleich zur 2-Benzylverbindung weist die 4-Benzylverbindung neben der intensiveren Farbe (vgl. Abb. 2) auch eine höhere Stabilität auf. **11a** färbt sich bei Lichtzutritt innerhalb einer Woche orangebraun und wird beim Erhitzen (Schmp.) zersetzt; **12a** bleibt unter diesen Bedingungen unverändert. Offenbar besitzt **12a** im Vergleich zu **11a** eine höhere Reso-

nanzstabilisierung. **11a** und **12a** werden bei der Darstellung im Verhältnis 1:3 bis 5 isoliert. Dieses Produktverhältnis zeigt eine bevorzugte Alkylierung in Position 4 an, es wird aber sicher auch durch die höhere Zersetzlichkeit des 2-Benzyl-Isomeren **11a** während der Darstellung und Aufarbeitung beeinflusst. Bei der Benzylierung von **5g** konnten wir nur ein Produkt isolieren, nach dem Elektronenspektrum das 4-Benzylderivat **12g**. Dieselbe Konstitution liegt wahrscheinlich auch in der senfgelben Methylverbindung **13a** vor, die bei der Methylierung von **5a** erhalten wurde.

## IR- und UV-Spektren

Typische Valenzschwingungsbanden der Leukoverbindung **5**, zum Beispiel  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bei  $1640$ ,  $\nu(\text{C}-\text{N})$  um  $1260\text{ cm}^{-1}$ , findet man bei den Radikalen (**4**) und Benzotriazinium-Ionen (**9**) nicht. Aufgrund der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons bzw. der durchgehenden Konjugation handelt es sich bei **4** und **9** um stark gekoppelte Schwingungssysteme. Dementsprechend werden zahlreiche Banden des Radikals **4a** in den Bereichen  $1500-1250$  und  $900-600\text{ cm}^{-1}$  (Ringschwingungen) durch  $[4-^{15}\text{N}]$ -Markierung (**4e**) langwellig verschoben.  $[1-^{15}\text{N}]$ -Markierung (**4d**) führt ebenfalls zu langwelligeren Verschiebungen vieler Banden, insbesondere im Bereich  $1350-1050\text{ cm}^{-1}$ . Den drei verschiedenen Oxidationsstufen **4a**, **5a** und **9a** gemeinsam sind die aromatischen  $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Valenzschwingungsbanden bei  $3060$ , Phenyl-Ringschwingungsbanden um  $1590$  und  $1490$  sowie die für Phenyl-Wasserstoffe typischen  $\gamma$ -Schwingungen um  $760$  und  $700\text{ cm}^{-1}$ .

Die Elektronenspektren der drei Oxidationsstufen **4a**, **5a** und **9a**,  $\text{X} = \text{ClO}_4$ , sind in Abb. 1 zum Vergleich zusammengestellt. Änderungen der Substitution, zum Beispiel

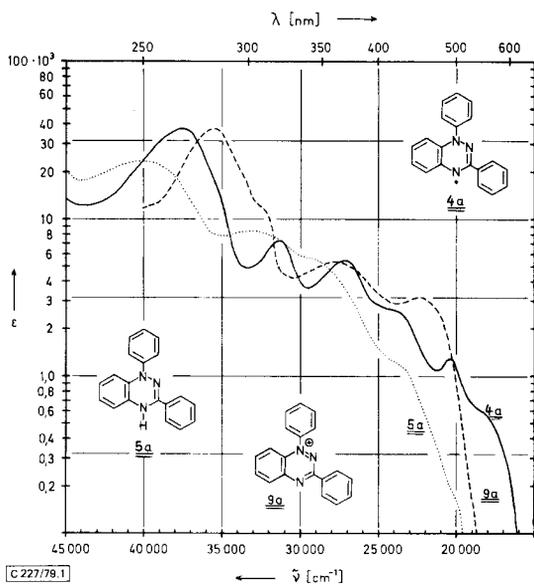


Abb. 1. Elektronenspektren von **4a** und **5a** in Methanol und **9a**,  $\text{X} = \text{ClO}_4$ , in Ameisensäure

der Ersatz der 3-Phenylgruppe durch *tert*-Butyl oder Methyl- bzw. Methoxysubstituenten in 7-Stellung, üben nur einen relativ geringen Einfluß auf die Lage ( $\approx 10$  nm) und Intensität der Absorptionsbanden aus. Wir fanden auch keine signifikante Abhängigkeit der Elektronenspektren von der Polarität der Lösungsmittel, obwohl zur Beschreibung der Radikaleigenschaften (vgl. S. 1216) polare Grenzstrukturen mit herangezogen werden müssen. Abb. 2 zeigt die Elektronenspektren der Dihydrobenzotriazin-Derivate **11a** und **12a**. Die im Vergleich zu **11a** intensiv gelbe Farbe der 4-Benzylverbindung **12a** zeichnet sich im Elektronenspektrum nur als angegedeutete Schulter um 410 nm ab, die auch im Elektronenspektrum der 4-H-Leukoverbindung **5a** (Abb. 1) vorhanden ist. Die Unterschiede in den Elektronenspektren von **11a** und **12a** reichen allein nicht aus, um eine eindeutige Zuordnung einzelner Dihydroderivate zu gewährleisten, deshalb wurden die Konstitutionen von **11a** und **12a** IR-spektroskopisch mit Hilfe der  $^{15}\text{N}$ -Markierung abgesichert.

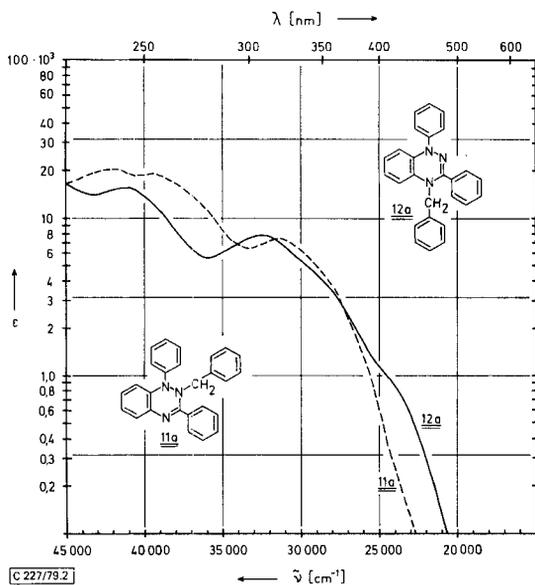


Abb. 2. Elektronenspektren der Benzyl-dihydro-1,2,4-benzotriazine **11a** und **12a** in Ethanol

### ESR-Spektren

Die stark verbreiterte Hyperfeinstruktur in den ESR-Spektren der monomeren Radikale (Abb. 3) kommt durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den drei zentralen Stickstoffatomen zustande. Die beträchtliche Linienbreite ist eine Folge der nichtaufgelösten Protonen-Hyperfeinstruktur. Das ESR-Spektrum von **4f** wurde bereits beschrieben<sup>2)</sup>. Aus der Simulation der Spektren ergibt sich jedoch, daß eine Stickstoffkopplungskonstante deutlich größer ( $\approx 7.4$  G) ist als die beiden anderen ( $\approx 5.1$  G). Zur Zuordnung wurden die beiden markierten Radikale **4d** ( $1\text{-}^{15}\text{N}$ ) und **4e** ( $4\text{-}^{15}\text{N}$ ) hergestellt und ESR-spektroskopisch untersucht. Das ESR-Spektrum von **4d** (Abb. 4) zeigt sieben Linien im Intensitätsverhältnis von ca. 1 : 2 : 4 : 4 : 4 : 2 : 1 und ergibt

nach Simulation die Kopplungskonstanten  $a(^{15}\text{N}) = 10.35$  und  $a(\text{N}) = 5.1$  G (2N). Die große Stickstoffkopplung der Radikale von ca. 7.4 G [ $a(^{15}\text{N}) = 1.4027 \cdot a(^{14}\text{N})$ ] ist also dem N(1) zuzuweisen. Dementsprechend findet man im ESR-Spektrum des  $[4\text{-}^{15}\text{N}]$ -

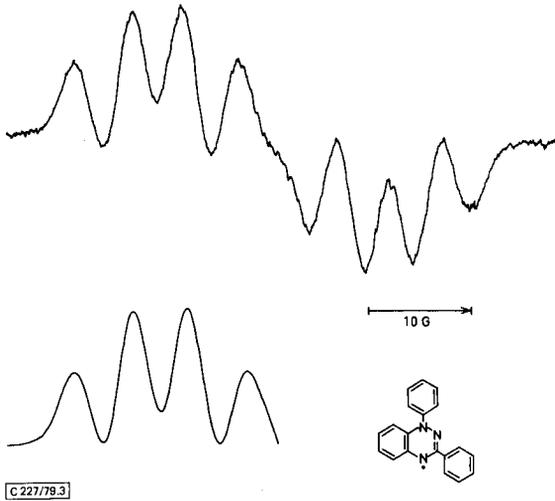


Abb. 3. ESR-Spektrum von **4a** in Benzol; darunter simuliert

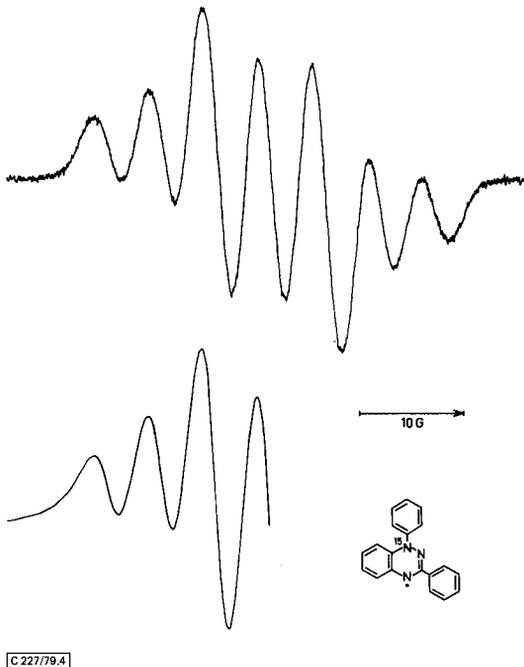


Abb. 4. ESR-Spektrum von **4d** in Benzol; darunter simuliert

markierten Radikals **4e** eine der beiden kleineren Stickstoffkopplungskonstanten durch  $a(^{15}\text{N}) = 7.7 \text{ G}$  ersetzt. Die ermittelten Kopplungskonstanten sowie die  $g$ -Werte der untersuchten Radikale sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die gefundenen  $g$ -Faktoren entsprechen der Erwartung für Radikale vom Hydrazylyltyp.

Tab. 3. Stickstoffkopplungskonstanten ( $^{14}\text{N}$  bzw.  $^{15}\text{N}$ ) und  $g$ -Faktoren ( $\pm 0.0002$ ) der Radikale **4** in Benzol

	N(1)	N(2)	N(4)	$g$ -Faktor
<b>4a</b>	7.45	5.1	5.1	2.0033
<b>d</b>	10.35	5.1	5.1	2.0033
<b>e</b>	7.45	5.1	7.7	2.0033
<b>f</b>	7.0	5.1	5.1	2.0034
<b>g</b>	7.2	5.1	5.1	2.0032
<b>l</b>	7.3	5.1	5.1	2.0033
<b>m</b>	7.6	5.1	5.1	2.0033
<b>n</b>	7.4	5.1	5.1	2.0033
<b>o</b>	7.4	5.1	5.1	2.0033

## NMR-Spektren

Die ESR-Ergebnisse der Radikale liefern lediglich Informationen über die Stickstoffkopplungskonstanten. Für die Protonen muß deshalb eine andere Methode herangezogen werden. Größe und Vorzeichen der Kopplungskonstanten stabiler Radikationen<sup>8)</sup> und stabiler Neutralradikale<sup>9)</sup> lassen sich aus den paramagnetischen Verschiebungen der Kernresonanzsignale bestimmen, wenn die Elektronen-Relaxationszeit  $T_1$  und/oder die Elektronen-Austauschzeit  $T_e$  genügend klein sind. Um die Elektronen-Austausch-

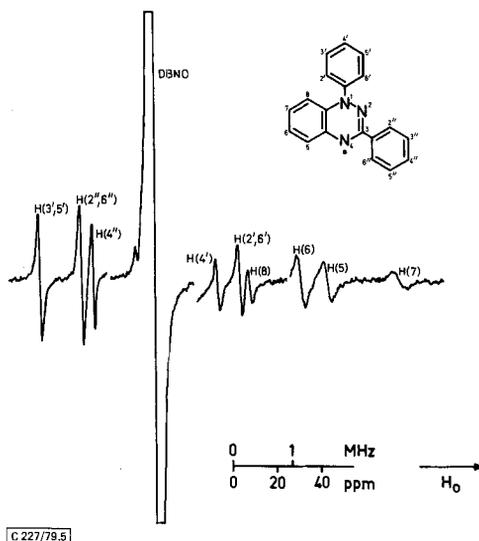


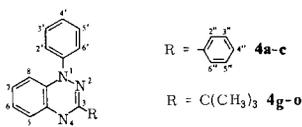
Abb. 5.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4a** in Di-*tert*-butylnitroxid (DBNO) (295 K)

zeit zusätzlich zu verkürzen und damit die Linienbreite der Kernresonanzsignale herabzusetzen, verwendeten wir als Solvens Di-*tert*-butylnitroxid (DBNO)<sup>10</sup>. Die Größe der paramagnetischen Verschiebung  $\delta_p$  wird durch die Gleichung (1) bzw. (2) gegeben<sup>8,9</sup>.

$$\delta_p(T) = \frac{v_p - v_d}{v_d} = \frac{a_i h \gamma_s}{4 k T \gamma_i} \quad (1) \quad a_i = C_i(T) \delta_p \quad (2)$$

Bei Raumtemperatur entspricht  $C_H(295 \text{ K}) = 1.33 \cdot 10^{-2} \text{ G/ppm}$  und  $C_D(295 \text{ K}) = 2.05 \cdot 10^{-3} \text{ G/ppm}$ . Die paramagnetischen Verschiebungen der Tab. 4 beziehen sich auf Kernresonanzsignale konstitutionsverwandter diamagnetischer Verbindungen, zum Beispiel der Benzylverbindungen **11a** und **12a**.

Tab. 4. Paramagnetische H- bzw. D-Verschiebungen  $\delta_p = (v_p - v_d)/v_d$  und Kopplungskonstanten  $a(\text{H})$  bzw.  $a(\text{D})$  der Benzotriazinyle **4** bei 295 K



Solvens	Signalzuordnung	$\delta_p$ [ppm]	$a(\text{H})$ [G] $a(\text{D})$ [G]	Solvens	Signalzuordnung	$\delta_p$ [ppm]	$a(\text{H})$ [G] $a(\text{D})$ [G]	
<b>4a</b> DBNO	H(5)	-97.3	-1.30	<b>4l</b> DBNO (5-CH <sub>3</sub> )	H(3-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	4.6	0.06	
	H(6)	-84.1	-1.12		H(5-CH <sub>3</sub> )	60.0	0.80	
	H(7)	-134.1	-1.79		H(6)	-71.1	-0.96	
	H(8)	-58.6	-0.78		H(7)	-141.5	-1.89	
	H(2',6')	-53.8	-0.72		H(8,4')	-48.0	-0.64	
	H(3',5')	38.5	0.51		H(2',6')	-56.3	-0.75	
	H(4')	-43.2	-0.58		H(3',5')	38.3	0.51	
	H(2'',6'')	19.9	0.27		<b>4m</b> DBNO (6-CH <sub>3</sub> )	H(3-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	3.5	0.05
	H(4'')	14.9	0.20			H(5)	-84.8	-1.13
	CDCl <sub>3</sub>	H(2'',6'')	19.0			0.27	H(6-CH <sub>3</sub> )	83.1
H(3'',5'')		-8.5	-0.11	H(7)		-145.2	-1.94	
H(4'')		14.4	0.19	H(8)		-53.2	-0.71	
				H(2',6')		-57.2	-0.76	
<b>4b</b> DBNO	D(2',6')	-53.0	-0.109	H(3',5')		36.8	0.49	
	D(3',5')	36.5	0.075	H(4')		-50.0	-0.67	
	D(4')	-42.6	-0.087	CDCl <sub>3</sub> <b>4n</b> DBNO (7-CH <sub>3</sub> )		H(3-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	4.6	0.06
<b>4c</b> DBNO	D(2'',6'')	19.1	0.039			H(3-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	5.4	0.07
	D(3'',5'')	-9.2	-0.019		H(5)	-102.9	-1.37	
	D(4'')	14.0	0.029		H(6)	-96.6	-1.29	
<b>4g</b> DBNO	H(3-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	4.5	0.06		H(7-CH <sub>3</sub> )	150.8	2.01	
	H(5)	-101.9	-1.36		H(8,4')	-45.8	-0.61	
	H(6)	-80.1	-1.07		H(2',6')	-56.0	-0.75	
	H(7)	-136.3	-1.82		H(3',5')	37.5	0.50	
	H(8,2',6')	-56.8	-0.76		<b>4o</b> DBNO (4'-CH <sub>3</sub> )	H(3-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	4.5	0.06
	H(3',5')	38.7	0.52			H(5)	-101.4	-1.35
	H(4')	-47.5	-0.63	H(6)		-82.2	-1.10	
	CDCl <sub>3</sub>	H(3-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	4.5	0.06		H(7)	-134.3	-1.79
		D(2',6')	-56.7	-0.116		H(8)	-60.8	-0.81
		D(3',5')	37.2	0.076		H(2',6')	-55.5	-0.74
D(4')		-47.6	-0.098	H(3',5')		38.3	0.51	
<b>4i</b> DBNO	D(6)	-79.0	-0.162	H(4'-CH <sub>3</sub> )		47.0	0.63	
	D(8)	-56.6	-0.116					
<b>4k</b> DBNO	D(4')	-46.4	-0.095					

Vorausgesetzt, daß jeweils *ortho*- und *meta*-Protonen der Phenylsubstituenten äquivalent sind, erwartet man für das Radikal **4a** zehn Protonenresonanz-Signale. Das aufgelöste NMR-Spektrum (Abb. 5) zeigt neun Linien, eine Resonanz liegt unter der intensiven DBNO-Bande. Die Signalzuordnung folgt aus dem Vergleich der NMR-Ergebnisse, die in Tab. 4 zusammengestellt sind. Die Deuterierung des 3-Phenylrestes (**4c**) ergibt D-Verschiebungen von 19.1 (2D),  $-9.2$  (2D) und 14.0 (1D) ppm. Da für diesen Phenylrest eine freie Rotation um die C(3)-Phenyl-Bindung angenommen werden kann, ordnen wir die Signale wie bei den Triarylverdazylen<sup>11)</sup> zu, in denen ein analoges Struktursegment vorliegt. Die Kopplung des 4''-Protons besitzt dasselbe Vorzeichen wie die der 2'', 6''-Protonen, ist aber etwas kleiner. Dasselbe Kopplungsmuster, allerdings mit entgegengesetzten Vorzeichen, wird auch für die Protonen des 1-Phenylsubstituenten gefunden (Abb. 6). Hier muß man jedoch die freie Rotation um die N(1)-Phenyl-Bindung experimentell nachprüfen, da in Hydrazyl-Radikalen, zum Beispiel in Diphenylpikrylhydrazyl<sup>12)</sup>, Einschränkungen der Rotation um die N-Aryl-

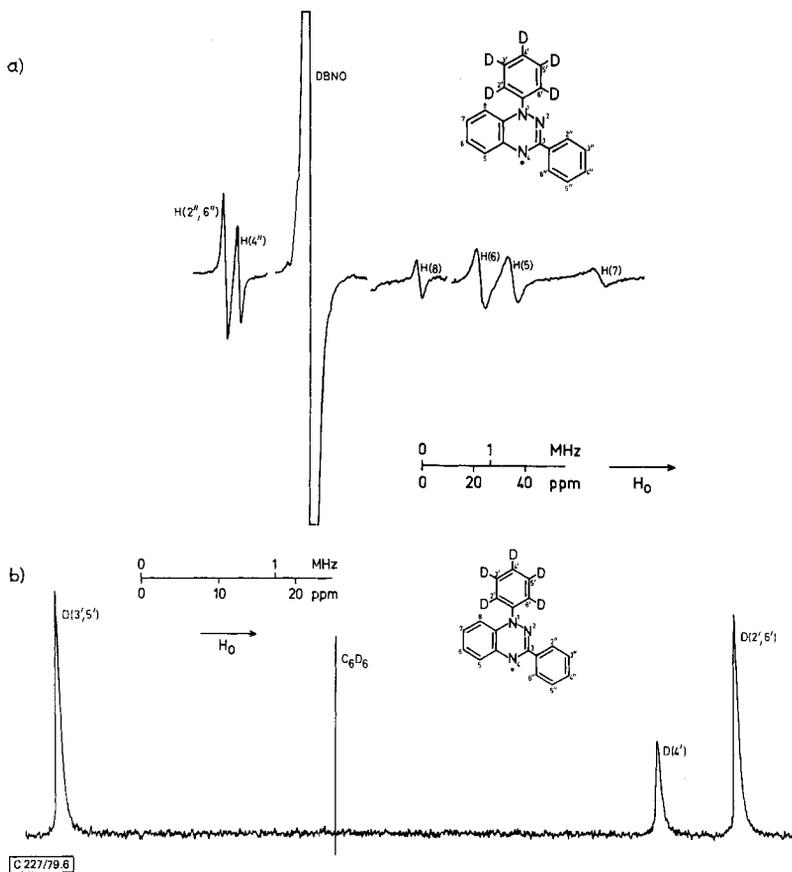
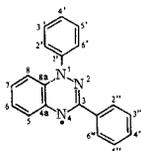


Abb. 6. **4b** in Di-*tert*-butylnitroxid (DBNO) (295 K):  
a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, b) D-NMR-Spektrum



Tab. 5. Vergleich der aus den experimentellen Kopplungskonstanten  $a(i)$  nach  $Q_{\text{CH}}^{\text{H}} = -27 \text{ G}^{18)}$  und  $Q^{\text{N}} = 28.6 \text{ G}^{19)}$  ermittelten Spindichten  $\rho_i$  mit den nach MacLachlan<sup>20)</sup> berechneten Spindichten  $\rho_i^{\text{a)}}$  und  $\rho_i^{\text{b)}}$  des Benzotriazinyls **4a**



Position	$a(i)_{\text{exp.}} [\text{G}]$	$\rho_i$	$\rho_i^{\text{a)}}$	$\rho_i^{\text{b)}}$
1	7.45	0.260	0.351	0.409
2	5.10	0.178	0.146	0.174
3			-0.017	-0.034
4	5.10	0.178	0.136	0.147
4a			0.072	0.055
5	-1.30	0.048	0.005	0.030
6	-1.12	0.041	0.078	0.051
7	-1.79	0.066	0.008	0.044
8	-0.78	0.029	0.082	0.037
8a			0.005	0.049
1'			-0.033	-0.017
2',6'	-0.72	0.027	0.077	0.031
3',5'	0.51	-0.019	-0.027	-0.012
4'	-0.58	0.021	0.073	0.029
1''			0.001	0.003
2'',6''	0.27	-0.010	-0.001	-0.005
3'',5''	-0.11	0.004	-0.001	0.000
4''	0.19	-0.007	-0.000	-0.004

a)  $\alpha_{\text{N}} = \alpha_{\text{C}} + 1.2 \beta_{\text{CC}}; \beta_{\text{N}(2)\text{C}(3)} = \beta_{\text{C}(3)\text{N}(4)} = 1.2 \beta_{\text{CC}}; \beta_{\text{N}(1)\text{C}(1')} = 0.9 \beta_{\text{CC}}; \lambda = 1.2.$  b)  $\alpha_{\text{N}} = \alpha_{\text{C}} + 1.2 \beta_{\text{CC}}; \beta_{\text{N}(1)\text{N}(2)} = \beta_{\text{N}(1)\text{C}(8a)} = 0.8 \beta_{\text{CC}}; \beta_{\text{N}(2)\text{C}(3)} = \beta_{\text{C}(3)\text{N}(4)} = \beta_{\text{N}(4)\text{C}(4a)} = 1.2 \beta_{\text{CC}}; \beta_{\text{N}(1)\text{C}(1')} = 0.55 \beta_{\text{CC}}; \lambda = 1.2.$

nahe, die dort verwendeten Parameter für die Spindichtenberechnung des Radikals **4a** heranzuziehen. Die Ergebnisse dieser Rechnung (Tab. 5, Reihe  $\rho_i^{\text{a)}}$ ) liefern für die Spindichten der Stickstoffatome im Triazinylring eine recht gute Übereinstimmung mit den ESR-Daten, wenn man eine  $sp^2$ -Hybridisierung [ $a(\text{N}) = 28.6 \rho_{\text{N}}^{19)}$ ] voraussetzt. Die Spindichtenverteilung innerhalb des ankondensierten Ringes sowie in den Phenylsubstituenten dagegen wird weder bezüglich der Spindichten noch der Vorzeichen einiger Werte annehmbar richtig wiedergegeben. Durch Variation einiger Parameter, insbesondere von  $\beta_{\text{N}(1)\text{C}(1')}$  auf  $0.55 \beta_{\text{CC}}$  (entspricht einer Torsion des *N*-Phenylringes um die  $\text{N}(1) - \text{C}(1')$ -Bindung aus der Ebene des kondensierten Systems) lassen sich für das gesamte 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyl **4a** Vorzeichen und Werte der Spindichten erhalten, die mit den aus den experimentellen Kopplungskonstanten abgeleiteten Daten eine annehmbare Übereinstimmung zeigen (Tab. 5, Reihe  $\rho_i^{\text{b)}}$ ). Diese Simulation der Spindichtenverteilung durch Rechnung sollte jedoch nicht überbewertet werden. Im Vergleich zu Hydrazyl- und Hydrazidinyln-Radikalen ist die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den *N*-Phenylrest der 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyle deutlich herabgesetzt. Dieser Effekt folgt offenbar aus der sterischen Wechselwirkung zwischen dem *peri*-8-Proton und den *ortho*-2',6'-Wasserstoffen, deren Raumanpruch eine Ko-

planarität des *N*-Phenylringes mit der Benzotriazinyl-Ebene verhindert. Die gute Vergleichbarkeit der 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyle mit den Radikalgruppen des Hydrazidinyl-Systems legt die Annahme nahe, daß die Stickstoffatome des Triazinylringes weitgehend sp<sup>2</sup>-hybridisiert vorliegen.

Eine Reihe von Hydrazidinyl-Radikalen (Verdazyle<sup>21</sup>), Tetraazapentenyle<sup>22</sup>) disproportioniert in Gegenwart von Saure sofort zu diamagnetischen Verbindungen, in farblose Leukoverbindungen und tieffarbige Kationen. 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyle, die ebenfalls die mittlere Oxidationsstufe zwischen diamagnetischen 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinen (5) und Benzotriazinium-Ionen (9) darstellen, werden dagegen in saurer Lösung protoniert. Die resultierenden Radikalkationen bedürfen weiterer Untersuchung.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* gefördert. Herrn Dr. H. Brunner und Herrn D. Griebel danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren, insbesondere der zur Bestimmung der paramagnetischen Verschiebungen.

## Experimenteller Teil

Elektronenspektren: Cary 14. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 621. – ESR-Spektren: Varian V-4500 (AEG-Kernresonanz-Magnetfeldmesser). – NMR-Spektren: Varian HA 100, Bruker-Spectrospin WP-80.

*NMR-Bestimmungen der paramagnetischen Verschiebungen (4a–c, g–o)*: Die Protonenresonanzspektren wurden mit dem Bruker-Spectrospin HX-90-MHz-Spektrometer mit Hilfe der Breitlinientechnik (30-Hz-Modulation, lineare Feldvariation) aufgenommen. Jedes Spektrum wurde sechsmal aufgezeichnet und mit einer 2-kHz-Strecke geeicht. Die Deuteriumresonanzspektren wurden mit den Spektrometern Bruker-Spectrospin HX-90 (Frequenz-Sweep) bzw. HX-360 aufgenommen.

*NMR-Suszeptibilitätsbestimmungen*: Bei dem angewandten Verfahren<sup>5,6</sup> wird in einem Koaxialrohr das Resonanzsignal einer Standard-Lösung allein und unter Zusatz der paramagnetischen Verbindung gleichzeitig gemessen. Die Verschiebung des Resonanzsignals  $\Delta H/H$  hängt von der Änderung der Volumensuszeptibilität  $\Delta\chi_V$  ab<sup>23</sup>):

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{2\pi}{3} \Delta\chi_V \quad (3)$$

$$\chi = \frac{3\Delta f}{2\pi f m} + \chi_0 + \frac{\chi_0(d_0 - d_s)}{m} \quad (4) \quad \chi_M = \chi_{M,p} + \chi_{M,d} \quad (5)$$

$\Delta f$  = Signalverschiebung in Hz,  $f$  = Meßfrequenz in Hz,  $m$  = g Substanz in 1 ml Lösung,  $\chi_0$  = Grammsuszeptibilität des Solvens,  $d_0$  = Dichte des Solvens,  $d_s$  = Dichte der Lösung,  $\chi_M = \chi \cdot M$  = molare Suszeptibilität.

Die Grammsuszeptibilität  $\chi$  der gelösten Substanz ergibt sich aus (4) und liefert über (5) die paramagnetische Molsuszeptibilität  $\chi_{M,p}$  der untersuchten Verbindung. Die diamagnetische molare Suszeptibilität  $\chi_{M,d}$  wurde mit Hilfe der Pascalschen Atom- und Bindungskorrektur-Suszeptibilitäten abgeschätzt. (3) setzt voraus, daß zwischen der eingesetzten Standard-Lösung und der untersuchten Verbindung keine Wechselwirkung eintritt, zum Beispiel keine Wasserstoffbrücken-Bildung usw.<sup>6b</sup>). Derartige Medieneffekte können den Verschiebungsfaktor  $2\pi/3$  erheblich beeinflussen<sup>6b</sup>). Wir verwendeten ein Gemisch aus 10 Volumenprozent Aceton in Dioxan ( $\chi_0 = -0.591 \cdot 10^{-6}$ ). Da der Verschiebungsfaktor dieses Gemisches<sup>6b</sup>) etwas größer als

$2\pi/3$  ist, eichten wir das Meßverfahren mit dem Standard-Radikal 3-*tert*-Butyl-1,5-diphenylverdazyl (Reinheit  $\geq 99\%$ ). Mit dieser Methode wurden in Meßreihen (10 Werte zwischen 2 und 20 mg Radikal/ml) die magnetischen Suszeptibilitäten der Radikale **4a** und **g** bestimmt (**4a**:  $\chi_{M,d} = -179.7 \cdot 10^{-6}$ ; **4g**:  $\chi_{M,d} = -176.1 \cdot 10^{-6}$ ).

*1,4-Dihydro-1,3-diphenyl-1,2,4-benzotriazinyl (4a)*

a) Die Mischung von 30 g *N,N'*-Diphenylbenzamidrazon (**1a**)<sup>24,25</sup> und 120 g Quecksilberoxid in 1.5 l Ethanol wurde 1 h unter Rühren zum Sieden erhitzt und anschließend 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren des anorganischen Materials stand das Filtrat 4 Tage bei Raumtemp. und wurde i. Vak. abgedampft. Das zurückbleibende Öl ergab nach Chromatographie (Benzol,  $Al_2O_3$  Brockmann) aus Methanol 15 g (51%) schwarze, glänzende Nadeln vom Schmp. 110–112°C (Lit.<sup>1)</sup> 113–115°C). – UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 264 s (4.56), 267 (4.57), 318 (3.86), 367 (3.73), 420 s (3.41), 490 (3.09), 550 nm s (2.77). – MS:  $m/e$  = 285 (wechselnde Intensitäten), 284 (100%,  $M^+$ ), 208 (3), 181 (6), 179 (6), 152 (4), 103 (3), 77 (9), 51 (4). – Mikrohydrierung: 9.197 mg **4a** in 2 ml Dimethylformamid + 20 mg 5proz. PdO/BaSO<sub>4</sub>. Nach 30 min 0.49 Moläquiv. H<sub>2</sub> (Endwert).

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub> (284.3) Ber. C 80.26 H 4.96 N 14.78 Gef. C 80.49 H 5.08 N 14.55

b) Die Mischung von 3.0 g *N,N'*-Diphenylbenzamidrazon (**1a**)<sup>24,25</sup> und 15 g Quecksilberoxid in 200 ml Ethanol wurde 30 min unter Rühren auf 40°C erwärmt. Das Filtrat der Mischung dampfte man i. Vak. ein, nahm die Azoverbindung **2a** in 150 ml Dimethylsulfoxid auf und erhitze kurz auf 140°C. Die abgekühlte Lösung wurde zwischen Wasser und Benzol aufgetrennt, die Benzolphase mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand enthielt Radikal **4a** und Leukoverbindung **5a**. Deshalb wurde die Lösung des Rückstands in 100 ml Ethanol mit 10 g Quecksilberoxid 30 min gerührt und anschließend das Filtrat der Mischung i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte nach Chromatographie (Benzol,  $Al_2O_3$  Brockmann) aus Methanol 1.2 g (41%) schwarze Nadeln vom Schmp. 108–109°C.

*1,4-Dihydro-1-[D<sub>5</sub>]phenyl-3-phenyl-1,2,4-benzotriazinyl (4b)*: Käufliches [D<sub>5</sub>]Anilin (Deuterierung >99%) wurde zu [D<sub>5</sub>]Phenylhydrazin<sup>13a</sup>) umgesetzt, das mit *N*-Phenylbenzimidoylchlorid nach bekannten Verfahren<sup>24,25</sup> *N*-[D<sub>5</sub>]Phenyl-*N'*-phenylbenzamidrazon (**1b**) lieferte. Die weitere Umsetzung von 1.5 g **1b** analog zu **4a**, b) ergab 600 mg (40%) schwarze Nadeln vom Schmp. 108–109°C. – MS:  $m/e$  = 290 (37%), 289 (100,  $M^+$ ).

C<sub>19</sub>H<sub>9</sub>D<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (289.4) Ber. C 78.86 H + D 6.61 N 14.52 Gef. C 78.90 H + D 6.72 N 14.72

*1,4-Dihydro-3-[D<sub>5</sub>]phenyl-1-phenyl-1,2,4-benzotriazinyl (4c)*: Käufliche [D<sub>5</sub>]Benzoessäure (Deuterierung >99%) wurde über [D<sub>5</sub>]Benzoylchlorid, [D<sub>5</sub>]Benzanilid und *N*-Phenyl-[D<sub>5</sub>]benzimidoylchlorid zu *N,N'*-Diphenyl-[D<sub>5</sub>]benzamidrazon (**1c**) umgesetzt. Analog zu **4b** wurden 1.5 g (21%, bez. auf **1c**) schwarze Kristalle vom Schmp. 107–109°C erhalten. – MS:  $m/e$  = 290 (46%), 289 (100,  $M^+$ ).

C<sub>19</sub>H<sub>9</sub>D<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (289.4) Ber. C 78.86 H + D 6.61 N 14.52 Gef. C 78.81 H + D 6.54 N 14.58

*[1-<sup>15</sup>N]-1,4-Dihydro-1,3-diphenyl-1,2,4-benzotriazinyl (4d)*: Aus käuflichem [<sup>15</sup>N]Anilin (<sup>15</sup>N >95%). Analog zu **4b** 10 mg (10%, bez. auf **1d**) schwarze Nadeln vom Schmp. 107–109°C. – MS:  $m/e$  = 286 (47%), 285 (100,  $M^+$ ).

*[4-<sup>15</sup>N]-1,4-Dihydro-1,3-diphenyl-1,2,4-benzotriazinyl (4e)*: Käufliches [<sup>15</sup>N]Anilin wurde mit Benzoylchlorid zum markierten Benzanilid umgesetzt. Weiter wurde analog zu **4c** verfahren: 500 mg (25%, bez. auf **1e**) schwarze Nadeln vom Schmp. 108–109°C. – MS:  $m/e$  = 286 (48%), 285 (100,  $M^+$ ).

**N*-(4-Methoxyphenyl)benzamid-phenylhydrazon (1f)*: Zu 20 g *N*-(4-Methoxyphenyl)benzimidoylchlorid<sup>26</sup>) in 400 ml Benzin (Sdp. 60–95°C) gab man 20 ml Phenylhydrazin und rührte 1 h

bei Raumtemperatur. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und mit warmer (60°C) verd. Salzsäure extrahiert. Das saure Filtrat neutralisierte man mit konz. Ammoniak. Dabei fiel ein gelbliches Produkt aus; aus Ethanol/Wasser 4.1 g (16%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 113–115°C.

$C_{20}H_{19}N_3O$  (317.4) Ber. C 75.69 H 6.03 N 13.24 Gef. C 75.56 H 6.02 N 13.21

*1,4-Dihydro-7-methoxy-1,3-diphenyl-1,2,4-benzotriazinyl (4f)*: Die Mischung von 3.5 g **1f** und 10 g Quecksilberoxid in 400 ml Ethanol wurde 30 min bei 60°C gerührt. Das Filtrat dampfte man i. Vak. ein, nahm den Rückstand in 200 ml Dimethylsulfoxid auf und erhitzte 15 min auf 90°C. Die Lösung wurde zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Methanol 3.1 g (89%) schwarzbraune Nadeln vom Schmp. 141–143°C (Lit.<sup>2)</sup> 144–145°C). – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 274 (4.57), 317 (3.84), 335 s (3.62), 373 (3.83), 410 (3.66), 424 s (3.63), 493 s (3.03), 555 nm s (2.78).

$C_{20}H_{16}N_3O$  (314.4) Ber. C 76.41 H 5.13 N 13.36 Gef. C 76.31 H 5.30 N 13.36

*2,2-Dimethyl-N-phenylpropanamid-phenylhydrazon (1g)*: Zu 10 g Phenylhydrazin in 100 ml Benzin (Sdp. 60–95°C) wurde unter Rühren rasch die Lösung von 10 g frisch destilliertem 2,2-Dimethyl-N-phenylpropanimidoylchlorid<sup>27,28)</sup> in 100 ml Benzin (Sdp. 60–95°C) getropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Die Mischung erhitzte man anschließend 2 h auf 60°C. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt und mit 60°C warmer verd. Salzsäure extrahiert. Das saure Filtrat neutralisierte man mit konz. Ammoniak und kristallisierte aus Ethanol um: 7.1 g (52%) farblose Kristalle vom Schmp. 79–80°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 1.24 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 5.18 (s, 1H, NH), 6.4–7.3 (m, 10H, Aromaten-H, 1H, NH).

$C_{17}H_{21}N_3$  (267.4) Ber. C 76.37 H 7.92 N 15.72 Gef. C 76.25 H 7.97 N 15.98

*[2,2-Dimethyl-1-(phenylimino)propyl]phenyldiazon (2g)*: Die Mischung von 5.0 g **1g** und 25 g Quecksilberoxid in 250 ml Ethanol wurde ca. 45 min unter Rühren auf 70°C erhitzt. Nach Filtrieren dampfte man die Lösung i. Vak. ab und kristallisierte den Rückstand aus Methanol/Wasser um: 4.5 g (91%) ziegelrote Nadeln vom Schmp. 72–73°C.

$C_{17}H_{19}N_3$  (265.4) Ber. C 76.95 H 7.22 N 15.84 Gef. C 76.70 H 7.47 N 15.93

*3-tert-Butyl-1,4-dihydro-1-phenyl-1,2,4-benzotriazinyl (4g)*: Die Lösung von 2.5 g **2g** in 170 ml Dimethylsulfoxid wurde 30 min auf 90°C erhitzt. Dann ließ man 4 Tage bei Raumtemp. stehen, um die Dehydrierung der Leukoverbindung **5g** zum Radikal **4g** zu vervollständigen. Die Lösung wurde zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte nach Chromatographie (Benzol, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Brockmann) aus Methanol 700 mg (28%) dunkelrote Nadeln vom Schmp. 107–109°C. – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 241 (4.40), 315 (3.91), 348 (3.85), 419 (3.43), 508 (3.05), 521 s (3.04), 542 nm s (3.02). – MS:  $m/e$  = 265 (58%), 264 (100, M<sup>+</sup>). – Mikrohydrierung: 4.766 mg **4g** in 2 ml Dimethylformamid + 20 mg 5proz. PdO/BaSO<sub>4</sub>. Nach 30 min 0.47 Moläquivv. H<sub>2</sub> (Endwert).

$C_{17}H_{18}N_3$  (264.4) Ber. C 77.24 H 6.86 N 15.90 Gef. C 77.50 H 6.81 N 15.93

*3-tert-Butyl-1,4-dihydro-1-[D<sub>3</sub>]phenyl-1,2,4-benzotriazinyl (4h)*: Ausgehend von [D<sub>3</sub>]Phenylhydrazin<sup>13a)</sup> wurden sowohl das Amidrazon **1h** als auch das Radikal **4h** analog zu **4g** hergestellt. Aus Methanol/Wasser 1.42 g (25%, bez. auf **2h**) rote Nadeln vom Schmp. 106–109°C. – MS:  $m/e$  = 270 (100%), 269 (82, M<sup>+</sup>).

$C_{17}H_{13}D_3N_3$  (269.4) Ber. C 75.80 H + D 8.61 N 15.60 Gef. C 75.62 H + D 8.82 N 15.62

*[6,8-D<sub>2</sub>]-3-tert-Butyl-1,4-dihydro-1-phenyl-1,2,4-benzotriazinyl (4i)*: [3,5-D<sub>2</sub>]Anilin wurde aus [D<sub>5</sub>]Anilin durch Austausch hergestellt<sup>29)</sup>. Die nachfolgenden Vorstufen und das Radikal **4i** wur-

den analog **4g** erhalten: aus Methanol/Wasser 400 mg (10%, bez. auf **2i**) schwarzrote Kristalle vom Schmp. 106–108 °C. – MS:  $m/e = 267$  (100%), 266 (81,  $M^+$ ).

$C_{17}H_{16}D_2N_3$  (266.4) Ber. C 76.66 H+D 7.56 N 15.78 Gef. C 76.79 H+D 7.56 N 15.84

*3-tert-Butyl-1,4-dihydro-1-[4-D]phenyl-1,2,4-benzotriazinyl (4k)*: Aufbauend auf [4-D]Phenylhydrazin aus [4-D]Anilin<sup>29)</sup> wurden Vorstufen und **4k** analog zu **4g** hergestellt: 200 mg (20%, bez. auf **2k**) schwarzrote Kristalle vom Schmp. 108–109 °C. – MS:  $m/e = 266$  (55%), 265 (100,  $M^+$ ).

$C_{17}H_{17}DN_3$  (265.4) Ber. C 76.95 H+D 7.22 N 15.84 Gef. C 77.25 H+D 7.19 N 15.74

*2,2-Dimethyl-N-(2-methylphenyl)propanimidoylchlorid*: Die Lösung von 30 g 2,2-Dimethyl-2'-methylpropananilid<sup>30)</sup> in 30 ml Thionylchlorid wurde 2 h unter Rühren unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde das gelbe Öl destilliert: 24 g (73%) vom Sdp. 115 °C/15 Torr.

$C_{12}H_{16}ClN$  (209.7) Ber. C 68.73 H 7.69 Cl 16.91 N 6.68

Gef. C 69.04 H 7.69 Cl 17.10 N 6.55

*2,2-Dimethyl-N-(2-methylphenyl)propanamid-phenylhydrazon (11)*: Zu 35 g Phenylhydrazin in 250 ml Benzin (Sdp. 60–95 °C) tropfte man unter Rühren 30 g 2,2-Dimethyl-N-(2-methylphenyl)propanimidoylchlorid in 250 ml Benzin (Sdp. 60–95 °C) und erhitzte anschließend die Mischung ca. 45 min auf 60 °C. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgetrennt und verworfen, da er fast kein **11** enthielt. Nach Einengen des Filtrates kristallisierte in der Kälte das Amidrazon **11** aus; aus Methanol 17.7 g (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 92–94 °C (Zers.).

$C_{18}H_{23}N_3$  (281.4) Ber. C 76.83 H 8.24 N 14.93 Gef. C 76.74 H 8.51 N 14.98

*[2,2-Dimethyl-1-(2-methylphenylimino)propyl]phenyldiazen (2l)*: 30 g **11** + 100 g Quecksilberoxid in 800 ml Ethanol wurden wie bei **2g** umgesetzt; aus Methanol 21 g (71%) ziegelrote Kristalle vom Schmp. 43–44 °C.

$C_{18}H_{21}N_3$  (279.4) Ber. C 77.38 H 7.58 N 15.04 Gef. C 77.54 H 7.83 N 14.97

*3-tert-Butyl-1,4-dihydro-5-methyl-1-phenyl-1,2,4-benzotriazinyl (4l)*: Die Lösung von 5.0 g **21** in 200 ml Dimethylsulfoxid erhitzte man kurz auf 150 °C. Nach Abkühlen wurde die Mischung zwischen Wasser und Benzol aufgetrennt, die Benzolphase mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Den kristallisierten Rückstand (**4l** + **5l**) dehydrierte man durch 30 min Rühren mit 5 g Quecksilberoxid in 100 ml Ethanol. Das Filtrat der Mischung wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand chromatographisch (Benzol,  $Al_2O_3$  Brockmann) gereinigt; aus Methanol/Wasser 300 mg (15%) schwarze, rotschimmernde Nadeln vom Schmp. 47–50 °C. – UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 247 (4.37), 317 (3.82), 347 (3.77), 424 (3.44), 478 s (3.00), 532 (3.01), 558 nm (3.00). – MS:  $m/e = 279$  (100%), 278 (10,  $M^+$ ).

$C_{18}H_{20}N_3$  (278.4) Ber. C 77.66 H 7.24 N 15.10 Gef. C 77.43 H 7.32 N 14.90

*2,2-Dimethyl-N-(3-methylphenyl)propanamid-phenylhydrazon (1m)*: 35 g Phenylhydrazin in 250 ml Benzin und 30 g 2,2-Dimethyl-N-(3-methylphenyl)propanimidoylchlorid<sup>31,32)</sup> in 270 ml Benzin wurden wie bei **1g** umgesetzt; aus Methanol/Wasser 15 g (37%) gelbliche Nadeln vom Schmp. 66 °C (Zers.).

$C_{18}H_{23}N_3$  (281.4) Ber. C 76.83 H 8.24 N 14.93 Gef. C 76.64 H 8.23 N 14.75

*[2,2-Dimethyl-1-(3-methylphenylimino)propyl]phenyldiazen (2m)*: 6.0 g **1m** + 25 g Quecksilberoxid in 250 ml Ethanol wurden wie bei **2g** umgesetzt. Aus Methanol/Wasser 5.0 g (84%) ziegelrote Nadeln vom Schmp. 69–71 °C.

$C_{18}H_{21}N_3$  (279.4) Ber. C 77.38 H 7.58 N 15.04 Gef. C 77.17 H 7.69 N 15.04

**3-tert-Butyl-1,4-dihydro-6-methyl-1-phenyl-1,2,4-benzotriazinyl (4m):** Die Lösung von 2.0 g **2m** in 400 ml Ethanol stand eine Woche bei Raumtemperatur. Der Abdampfrückstand lieferte nach Chromatographie (Benzol, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Brockmann) aus Methanol/Wasser 380 mg (19%) dunkelrote Kristalle vom Schmp. 67–69°C. – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 245 (4.41), 318 (3.95), 357 (3.92), 430 (3.35), 510 (3.06), 545 nm s (3.02). – MS:  $m/e$  = 279 (95%), 278 (100, M<sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub> (278.4) Ber. C 77.66 H 7.24 N 15.10 Gef. C 77.87 H 7.28 N 14.89

**2,2-Dimethyl-N-(4-methylphenyl)propanamid-phenylhydrazon (1n):** Die Lösung von 20 g 2,2,4'-Trimethylpropananilid<sup>33)</sup> in 20 ml Thionylchlorid wurde unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde destilliert: 21 g (95%) 2,2-Dimethyl-N-(4-methylphenyl)propanimidoylchlorid vom Sdp. 123–125°C/15 Torr. 15 g dieses Öls in 125 ml Benzin wurden mit 18 g Phenylhydrazin in 130 ml Benzin wie bei **1l** umgesetzt; aus Methanol/Wasser 16.5 g (82%) farblose Nadeln vom Schmp. 98–99°C (Zers.).

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub> (281.4) Ber. C 76.83 H 8.24 N 14.93 Gef. C 76.78 H 8.22 N 14.76

**[2,2-Dimethyl-1-(4-methylphenylimino)propyl]phenyldiazen (2n):** 16.5 g **1n** und 50 g Quecksilberoxid in 400 ml Ethanol wurden wie bei **2g** umgesetzt; aus Methanol 13 g (79%) ziegelrote Nadeln vom Schmp. 99–100°C.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub> (279.4) Ber. C 77.38 H 7.58 N 15.04 Gef. C 77.59 H 7.77 N 15.08

**3-tert-Butyl-1,4-dihydro-7-methyl-1-phenyl-1,2,4-benzotriazinyl (4n):** 5.0 g **2n** in 200 ml Dimethylsulfoxid wurden wie bei **4l** umgesetzt; aus Methanol/Wasser 500 mg (10%) schwarze, rot-schimmernde Nadeln vom Schmp. 59–61°C. – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 244 (4.22), 278 s (3.73), 318 (3.77), 353 (3.65); 426 (3.13), 513 (2.70), 550 nm (2.66). – MS:  $m/e$  = 279 (100%), 278 (13, M<sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>N<sub>20</sub>N<sub>3</sub> (278.4) Ber. C 77.66 H 7.24 N 15.10 Gef. C 77.77 H 7.44 N 14.98

**2,2-Dimethyl-N-phenylpropanamid-(4-methylphenyl)hydrazon (1o):** Zu 12.5 g (4-Methylphenyl)hydrazin in 150 ml Benzol wurde unter Rühren die Lösung von 12 g 2,2-Dimethyl-N-phenylpropanimidoylchlorid<sup>27,28)</sup> in 120 ml Benzol getropft. Anschließend erhitze man 30 min auf 80°C und arbeitete das ausgefallene Produkt wie bei **1g** auf. Das Benzolfiltrat wurde zusätzlich eingeengt und mit Benzin versetzt; in der Kälte fiel rotverfärbtes Produkt aus. Die vereinigten Produktfraktionen lieferten aus Methanol 3.5 g (19%) gelbliche Nadeln vom Schmp. 98°C (Zers.).

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub> (281.4) Ber. C 76.83 H 8.24 N 14.93 Gef. C 76.57 H 8.38 N 15.13

**[2,2-Dimethyl-1-(phenylimino)propyl](4-methylphenyl)diazen (2o):** Die Mischung aus 3.0 g **1o** und 15 g Quecksilberoxid in 100 ml Ethanol wurde unter Rühren 25 min auf 80°C erhitzt. Das Filtrat dampfte man i. Vak. ein. Das zurückbleibende rote Öl lieferte aus Methanol 2.1 g (71%) hellrote Kristalle vom Schmp. 53–54°C (Zers.), die sich selbst in der Kälte rasch zersetzten.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub> (279.4) Ber. C 77.38 H 7.58 N 15.04 Gef. C 77.87 H 7.88 N 15.50

**3-tert-Butyl-1,4-dihydro-1-(4-methylphenyl)-1,2,4-benzotriazinyl (4o):** 2.0 g **2o** in 80 ml Dimethylsulfoxid wurden wie bei **4l** umgesetzt. Die Dehydrierung erfolgte mit 2.5 g Quecksilberoxid in 80 ml Ethanol (40 min). Aus Methanol 400 mg (20%) schwarze Kristalle vom Schmp. 129–131°C. – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 242 (4.36), 320 (3.93), 347 (3.83), 423 (3.42), 508 (3.08), 523 s (3.07), 543 nm (3.05). – MS:  $m/e$  = 279 (100%), 278 (8, M<sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub> (278.4) Ber. C 77.66 H 7.24 N 15.10 Gef. C 77.52 H 7.49 N 15.29

#### **1,3-Diphenyl-1,2,4-benzotriazin-7(1H)-on (8)**

a) Die Lösung von 1.2 g **4f** in 300 ml Ethanol wurde eine Woche bei Raumtemp. gerührt. Der Abdampfrückstand lieferte nach zweimaliger Chromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Brockmann, Benzol mit

steigender Menge Methylenchlorid) aus Essigsäure-ethylester 61 mg (5%) dunkelviolette, fast schwarze Kristalle vom Schmp. 186–190 °C (Subl.). – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 299 (4.52), 330 s (4.14), 540 nm (3.69). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 80 MHz):  $\delta$  = 6.10 (d,  $J$  = 2 Hz, 8-H), 7.15–7.90 (m, 5,6-H, 8 H, Aromaten-H), 8.1–8.5 (m, 2 H, Aromaten-H). – MS:  $m/e$  = 299 ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$  (299.3) Ber. C 76.24 H 4.38 N 14.04 Gef. C 76.17 H 4.33 N 13.61

b) 5.0 g **4a** wurden mit 5 g Aktivkohle in 600 ml Ethanol 6 Wochen bei Raumtemp. gerührt. Das Filtrat wurde wie bei a) aufgearbeitet: 48 mg (1%) dunkelviolette Kristalle, identisch mit **8**.

*1,3-Diphenyl-1,2,4-benzotriazinium-tetrachloroferrat (9a, X = FeCl<sub>4</sub>)*: 500 mg **4a** in 15 ml Ameisensäure wurden mit 1.5  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 10 ml Ameisensäure versetzt. Nach mehreren h Stehenlassen wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt: 400 mg (47%) orangebraune Kristalle vom Schmp. 148–150 °C (Zers.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{FeN}_3$  (482.0) Ber. C 47.35 H 2.93 N 8.72 Gef. C 47.09 H 2.92 N 8.73

*3-tert-Butyl-1-phenyl-1,2,4-benzotriazinium-tetrachloroferrat (9g, X = FeCl<sub>4</sub>)*: 20 mg **4g** in 5 ml Ameisensäure + 40 mg  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 5 ml Ameisensäure ergaben 12 mg (34%) gelbe Kristalle vom Schmp. 159–161 °C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{FeN}_3$  (462.0) Ber. C 44.20 H 3.93 N 9.09 Gef. C 43.87 H 3.95 N 9.09

*1,3-Diphenyl-1,2,4-benzotriazinium-perchlorat (9a, X = ClO<sub>4</sub>)*: 200 mg **4a** in 5 ml Ameisensäure wurden mit 100 mg Tetranitromethan oxidiert. Dann wurde mit 10 ml 70proz. Perchlorsäure versetzt und der flockige Niederschlag abgesaugt: 140 mg (52%) ockerfarbene Kristalle, die oberhalb 270 °C verpuffen. – UV (Ameisensäure):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 282 (4.57); 303 s (4.17), 358 (3.73), 447 nm s (3.50).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_4$  (383.8) Ber. C 59.46 H 3.68 N 10.95 Gef. C 59.27 H 3.68 N 10.84

*3-tert-Butyl-1-phenyl-1,2,4-benzotriazinium-perchlorat (9g, X = ClO<sub>4</sub>)*: 20 mg **4g** in 2 ml Ameisensäure + 10 mg Tetranitromethan + 1 ml 70proz. Perchlorsäure ergaben 13 mg (47%) orangefarbene Kristalle, die oberhalb 270 °C verpuffen. – UV (Ameisensäure):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 248 (4.40), 327 (3.82), 350 s (3.65), 405 nm (3.56).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_4$  (363.8) Ber. C 56.13 H 4.99 N 11.55 Gef. C 56.28 H 5.02 N 11.75

*1,4-Dihydro-1,3-diphenyl-1,2,4-benzotriazin (5a)*: Die Lösung von 1.0 g **4a** in 10 ml Methanol wurde unter Umschütteln mit 10 ml Phenylhydrazin versetzt. Spontan setzte Stickstoffentwicklung ein, und die Lösung hellte sich nach Gelb auf. Das mit Wasser gefällte Produkt wurde aus Methanol mit Phenylhydrazin-Zusatz umkristallisiert: 900 mg (90%) gelbe Kristalle vom Schmp. 114 °C (Zers., Lit.<sup>1)</sup> 105–107 °C), die sich an der Luft rasch braun färben. – UV (Methanol, mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium gespült):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 249 (4.37), 302 (3.93), 340 s (3.75), 417 nm (3.09). – MS:  $m/e$  = 285 ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3$  (285.4) Ber. C 79.98 H 5.30 N 14.73 Gef. C 79.74 H 5.36 N 14.74

*[4-<sup>15</sup>N]-1,4-Dihydro-1,3-diphenyl-1,2,4-benzotriazin (5e)*: 100 mg **4e** in 5 ml Methanol + 2 ml Phenylhydrazin wurden wie bei **5a** umgesetzt: 30 mg (30%) gelbe Kristalle vom Schmp. 112–113 °C.

*2-Benzyl-1,2-dihydro-1,3-diphenyl-1,2,4-benzotriazin (11a) und 4-Benzyl-1,4-dihydro-1,3-diphenyl-1,2,4-benzotriazin (12a)*: 1.0 g **4a** in 50 ml Dimethylformamid wurden in Gegenwart von 1.0 g 5proz. PdO/BaSO<sub>4</sub> hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme ersetzte man den Wasserstoff in der Apparatur durch Stickstoff und setzte der Reaktionsmischung 2 g pulverisiertes Bariumoxid und 2 ml Benzylbromid zu. Nach 2 Tagen Rühren bei Raumtemp. wurde die gelbe Mischung zwischen Wasser und Benzol aufgetrennt, die Benzolphase mit Wasser gewaschen

und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand ergab nach Chromatographie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  Brockmann, Benzol) zwei Benzylverbindungen.

Aus Ethanol 260 mg (20%) leuchtend gelbe Kristalle, **12a**, vom Schmp. 147–148°C.  $R_F$  0.57 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Toluol). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 242 (4.19), 308 nm (3.89). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 4.66 (s, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.4–6.8 (m, 4H, Aromaten-H), 7.0–7.6 (m, 15H, Aromaten-H). – MS:  $m/e$  = 375 (12%,  $\text{M}^+$ ), 286 (4), 285 (30), 284 (100), 208 (1), 179 (6), 152 (2), 91 (4), 77 (6).

Aus Ethanol 60 mg (5%) blaßgelbe, lichtempfindliche Kristalle, **11a**, vom Schmp. 142°C (Zers.).  $R_F$  0.38 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Toluol). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 237 (4.31), 252 s (4.26), 317 nm (3.86). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 80 MHz):  $\delta$  = 4.23 (s, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.8–8.3 (m, 19H, Aromaten-H). – MS:  $m/e$  = 375 (5%,  $\text{M}^+$ ), 286 (5), 285 (35), 284 (100), 208 (2), 179 (4), 152 (2), 91 (4), 77 (5).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3$  (375.5) Ber. C 83.17 H 5.64 N 11.19 **11a**: Gef. C 83.01 H 5.68 N 11.11

**12a**: Gef. C 83.13 H 5.62 N 11.11

*Hydrierung der Benzylverbindungen 11a und 12a*: Jeweils 50 mg Benzylverbindung in 60 ml Dimethylformamid wurden in Gegenwart von 100 mg 5proz. PdO/ $\text{BaSO}_4$  hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme (ca. 1 mol  $\text{H}_2$ ) wurde filtriert und das Filtrat zwischen Diethylether und Wasser aufgetrennt. Beim Abdampfen der Etherphase kristallisierte das nur wenig verunreinigte Radikal **4a** aus.

[4- $^{15}\text{N}$ ]-2-Benzyl-1,2-dihydro-1,3-diphenyl-1,2,4-benzotriazin (**11e**) und [4- $^{15}\text{N}$ ]-4-Benzyl-1,4-dihydro-1,3-diphenyl-1,2,4-benzotriazin (**12e**): 300 mg **4e** wurden wie bei **11a** und **12a** umgesetzt: 108 mg (27%) **12e** vom Schmp. 146–147°C und 49 mg (12%) **11e** vom Schmp. 140–141°C (Zers.). – MS von **12e**:  $m/e$  = 376 (9%,  $\text{M}^+$ ), 285 (100), 209 (1), 180 (8), 152 (2), 107 (1), 92 (5), 91 (5), 77 (6). – MS von **11e**:  $m/e$  = 376 (2%,  $\text{M}^+$ ), 285 (100), 195 (5), 180 (9), 152 (15), 104 (5), 103 (2), 92 (12), 91 (26), 77 (19).

4-Benzyl-3-tert-butyl-1,4-dihydro-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin (**12g**): 700 mg **4g** wurden wie bei **11a** und **12a** umgesetzt. Nach Chromatographie mit Methylenchlorid über Kieselgel wurde nur eine Benzylverbindung gefunden. Aus Methanol/Wasser 65 mg (7%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 128–129°C (Zers.).  $R_F$  0.70 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Benzol). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 237 (4.19), 291 nm (3.97).

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3$  (355.5) Ber. C 81.13 H 7.04 N 11.83 Gef. C 81.25 H 7.23 N 11.89

4-Methyl-1,4-dihydro-1,3-diphenyl-1,2,4-benzotriazin (**13a**): 2.0 g **4a** in 90 ml Dimethylformamid wurden in Gegenwart von 1.5 g 5proz. PdO/ $\text{BaSO}_4$  hydriert. Anschließend rührte man nach Zusatz von 4 g pulv. Bariumoxid, 2 g pulv. Bariumhydroxid  $\cdot$  8  $\text{H}_2\text{O}$  und 5 ml Methyljodid 12 h bei Raumtemperatur. Das Filtrat der Mischung wurde zwischen Wasser und Benzol aufgetrennt, die Benzolphase mehrmals mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte nach Chromatographie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  Brockmann, Toluol) aus Methanol 180 mg (9%) senfgelbe Kristalle vom Schmp. 150–152°C. – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 216 s (4.28), 243 (4.26), 308 nm (3.93).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3$  (299.4) Ber. C 80.24 H 5.72 N 14.04 Gef. C 80.37 H 5.69 N 13.97

## Literatur

- <sup>1</sup> H. M. Blatter und H. Lukaszewski, Tetrahedron Lett. **1968**, 2701; CIBA Corp. (Erf. H. M. Blatter) US-Pat. 3423409 (21. Jan. 1969) [Chem. Abstr. **70**, 68435w (1969)].
- <sup>2</sup> R. Huisgen und J. Wulff, Chem. Ber. **102**, 1848 (1969).
- <sup>3</sup> T. L. Gilchrist, C. J. Harris und C. W. Rees, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 485.

- 4) *L. Pallos* und *P. Benkó*, *Ind. Chem. Belg.* **32**, 1334 (1967).
- 5) *D. F. Evans*, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- 6) *H. J. Friedrich*, *Z. Naturforsch., Teil B* **19**, a) 280, b) 663 (1964).
- 7) *S. Pinchas* und *J. Laulich*, *Infrared Spectra of Labelled Compounds*, Academic Press, London, New York 1971.
- 8) *E. de Boer* und *C. MacLean*, *Mol. Phys.* **9**, 191 (1965); *J. Chem. Phys.* **44**, 1334 (1966); *E. de Boer* und *H. van Willigen*, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2**, 111 (1967).
- 9) *K. H. Hausser*, *H. Brunner* und *J. C. Jochims*, *Mol. Phys.* **10**, 253 (1966); *R. W. Kreilick*, *J. Chem. Phys.* **45**, 1922 (1966).
- 10) *R. W. Kreilick*, *Mol. Phys.* **14**, 495 (1968).
- 11) *F. A. Neugebauer*, *H. Brunner* und *K. H. Hausser*, *Tetrahedron* **27**, 3623 (1971).
- 12) *N. S. Dalal*, *D. E. Kennedy* und *C. A. McDowell*, *Chem. Phys. Lett.* **30**, 186 (1975); *J. Chem. Phys.* **61**, 1689 (1974); **59**, 3403 (1973).
- 13) <sup>13a)</sup> *H. Brunner*, *K.H. Hausser* und *F.A. Neugebauer*, *Tetrahedron* **27**, 3611 (1971). – <sup>13b)</sup> *F.A. Neugebauer* und *H. Brunner*, ebenda **30**, 2841 (1974).
- 14) *F. A. Neugebauer*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2129.
- 15) *F. A. Neugebauer* und *G. A. Russell*, *J. Org. Chem.* **33**, 2744 (1968).
- 16) *F. A. Neugebauer*, *Chem. Ber.* **102**, 1339 (1969).
- 17) *P. H. H. Fischer*, *Tetrahedron* **23**, 1939 (1967).
- 18) *H. M. McConnell*, *J. Chem. Phys.* **24**, 632, 764 (1956); *E. T. Strom*, *G. R. Underwood* und *D. Jurkowitz*, *Mol. Phys.* **24**, 901 (1972).
- 19) *E. W. Stone* und *A. H. Maki*, *J. Chem. Phys.* **39**, 1635 (1963).
- 20) *A. D. MacLachlan*, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960).
- 21) *R. Kuhn* und *H. Trischmann*, *Monatsh. Chem.* **95**, 457 (1964).
- 22) *R. Kuhn*, *F. A. Neugebauer* und *H. Trischmann*, *Angew. Chem.* **76**, 230 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 232 (1964).
- 23) *C. W. Dickinson*, *Phys. Rev.* **81**, 717 (1951).
- 24) *H. v. Pechmann*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **28**, 2362 (1895).
- 25) Vgl. *K. T. Potts*, *S. K. Roy* und *D. P. Jones*, *J. Org. Chem.* **32**, 2245 (1967).
- 26) *R. C. Elderfield*, *W. J. Gensler*, *T. H. Bembry*, *C. B. Kremer*, *J. D. Head*, *F. Brody* und *R. Frohardt*, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1272 (1946).
- 27) *F. Cramer* und *K. Baer*, *Chem. Ber.* **93**, 1231 (1960).
- 28) Darstellung von 2,2-Dimethylpropananilid: *G. Schroeter*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44**, 1201 (1911).
- 29) *C. G. Swain*, *J. E. Sheats*, *D. G. Gorenstein* und *K. G. Harbison*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 791 (1975).
- 30) *W. M. Degnan* und *C. J. Shoemaker*, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 104 (1946).
- 31) *M. S. Manhas* und *S. G. Amin*, *J. Heterocycl. Chem.* **13**, 903 (1976).
- 32) *P. R. Levy* und *H. Stephen*, *J. Chem. Soc.* **1956**, 985.
- 33) *H. W. Underwood jr.* und *J. C. Gale*, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 2117 (1934).